

PAT-NO: JP406220252A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06220252 A
TITLE: RUBBER COMPOSITION
PUBN-DATE: August 9, 1994

INVENTOR-INFORMATION:
NAME
SAKAI, HIDEYUKI

ASSIGNEE-INFORMATION:
NAME COUNTRY
TOYO TIRE & RUBBER CO LTD N/A

APPL-NO: JP05027267
APPL-DATE: January 21, 1993
INT-CL (IPC): C08L009/00, C08K003/04

ABSTRACT:

PURPOSE: To decrease the heat buildup without decreasing the tear strength of a vulcanized rubber by compounding a diene rubber with a specified amt. of a carbon black having specified colloidal characteristics.

CONSTITUTION: 100 pts.wt. diene rubber (e.g. a polybutadiene rubber) is compounded with 20-50 pts.wt. carbon which satisfies the relations of formulae I, II, and III (wherein CTAB is a cetyltrimethylammonium bromide specific surface area; 24M4DBP is the amt. of absorbed dibutyl phthalate after compression; Dst is the diameter of aggregate; and Δ Dst is the half-value width of aggregate distribution), giving a rubber compsn. well balanced between low-head- buildup properties and fatigue resistance. The compsn. gives a tire having an improved rolling resistance and is suitable also for a

belt, a
coating rubber for a carcass ply, etc.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-220252

(43)公開日 平成6年(1994)8月9日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 9/00	K C T	7211-4 J		
C 0 8 K 3/04		7242-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平5-27267

(22)出願日 平成5年(1993)1月21日

(71)出願人 000003148

東洋ゴム工業株式会社

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号

(72)発明者 酒井 秀之

大阪府茨木市西中条町5番7号 東洋ゴム

工業株式会社技術開発研究所内

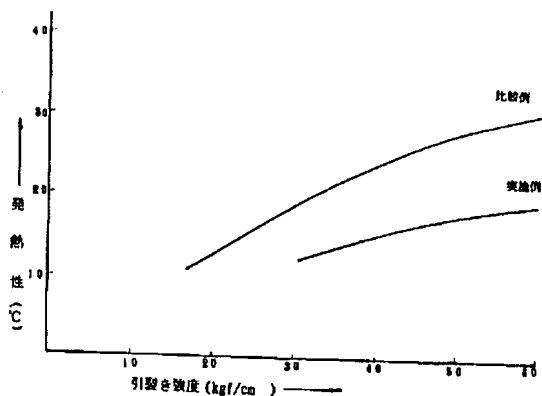
(74)代理人 弁理士 宮本 泰一

(54)【発明の名称】 ゴムの組成物

(57)【要約】

【目的】 ゴムの引裂き強度と低発熱特性とのバランスを良好ならしめる。

【構成】 ゴム100重量部に対し、下記条件により特定されるカーボンブラックを20～50重量部配合するゴムの組成物であって、(イ) $20 \text{ m}^2/\text{g} \leq \text{CTAB} \leq 60 \text{ m}^2/\text{g}$ 、(ロ) $50 \text{ ml}/100 \text{ g} \leq 24\text{M4DBP} \leq 70 \text{ ml}/100 \text{ g}$ 、(ハ) $\Delta \text{Dst}/\text{Dst} \leq 0.90$ の各条件が必須である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジエン系ゴム100重量部に対し、下記条件により特定されるカーボンブラックを20～50重量部配合してなることを特徴とするゴムの組成物。

(イ) $20\text{m}^2/\text{g} \leq \text{CTAB} \leq 60\text{m}^2/\text{g}$

(ロ) $50\text{ml}/100\text{g} \leq 24\text{M4DBP} \leq 70\text{ml}/100\text{g}$

(ハ) $\Delta\text{Dst}/\text{Dst} \leq 0.90$

ただし、CTABはセチルトリメチルアンモニウムブロミド比表面積、24M4DBPは圧縮後のジブチルフタレート吸油量、Dstは凝集体径および ΔDst は凝集体分布の半値幅を指す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、特定のコロイダル特性を有するカーボンブラックをジエン系ゴムに配合することにより、加硫ゴムの発熱性と引裂き強度とを改良した、主としてタイヤの低転動抵抗性向上をはかったゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】省エネルギー化の社会的要請に対応するために、かねてより低燃費タイヤの開発が進められており、この一環として従来ではタイヤトレッド用ゴムの改良として低発熱性（低 $\tan \delta$ ）のトレッド用ゴムを用いる一方でタイヤ各部材の薄肉化、アラミド繊維使用等によるタイヤ自身の軽量化等種々な手法が平行して行われている。

【0003】しかしながら、上記手法のみでは乗用車タイヤの転がり抵抗を低減させる手法としては自ら限界があり、最近ではさらなる転がり抵抗低減策の手法として乗用車タイヤのトレッドゴム以外の部材、例えばサイドウォール部、プライ部、更にはインナーライナー部等についてもこれに使用されるゴムの低発熱化の改良が進められている。しかしかかるゴムの低発熱化を改良する試みとしては、①カーボンブラックの配合量を減少させる。②カーボンブラックのグレードを改良する。以上の試みがなされているのが現状である。

【0004】前者においては、いわゆるカーボンブラックのストラクチャーを大きくすると弾性率が增大するので、弾性率を一定とすればカーボンブラックの配合量を減らすことができ、したがって発熱性をコントロールするという点では有利となる反面、ゴムの疲労性特に引裂き強度が低下してカーカス層が剥離し易くなってタイヤ耐久性能上不利となる。

【0005】一方、後者においてはカーボンブラックの表面構造と物理的挙動に着目し、この凝集体分布の半値幅（ ΔDst ）を大きくすることによってゴムの発熱性を抑制しようとする試み（特開昭56-106936号公報）があり、また窒素吸着比表面積（ N_2SA ）、ジブチルフタレート（DBP）吸油量および24M4DBP吸油量の相関性について考察を行い、発熱性について改良を行う試

み（特開昭58-225139号公報）があり、更に一方では、カーボンブラックの形態測定により、カーボンブラックの径の分布精度、凝集体径（Dst）とゴム物性との影響を考察して、粒径分布、凝集体分布の半値幅（ ΔDst ）、凝集体強度（ ΔDBP ）および N_2SA との特定値のカーボンブラックがゴムの耐疲労性改良に効果があるという試み（特開昭62-57438号公報）もなされている。

【0006】更に、上記 N_2SA 、DBP吸油量の他にカーボンブラックのコロイダル性状に着目してこれを加味した、いわゆるカーボンブラックの N_2SA 、DBP吸油量、凝集体分布のストークスモード径および凝集体分布のストークスモード径の半値幅等を特定することによってゴムの耐疲労性改良に効果があるという試み（特開平4-18438号公報）もなされている。

【0007】しかしながら、これらは何れもゴムの破壊特性、特に引裂き強度の低下はまぬがれ得ず、低発熱性との両立は困難であった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明者は、上述の如き実情に鑑み、上記カーボンブラックのコロイダル特性について詳細にその解明を進めた結果、カーボンブラックのCTAB（セチルトリメチルアンモニウムブロミド比表面積）と24M4DBP（ジブチルフタレート吸油量）およびカーボンブラックのDst（凝集体径）と ΔDst （凝集体分布の半値幅）との比、即ち分布指数がゴムの発熱性と引裂き強度に深く関係しているという知見を見出し、ここに本発明を完成するに至った。

【0009】かくして、本発明は上記知見に基づき、CTABと24M4DBPおよび $\Delta\text{Dst}/\text{Dst}$ の特定範囲を有するカーボンブラックを特定量配合することにより、ゴムの引裂き強度を低下させることなく低発熱性とのバランスの良好なゴム配合物を提供することをその目的とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】しかして、上記目的に適合する本発明は、ジエン系ゴム100重量部に対して下記条件により特定されるカーボンブラックを20～50重量部配合してなることを特徴とするゴムの組成物。

(イ) $20\text{m}^2/\text{g} \leq \text{CTAB} \leq 60\text{m}^2/\text{g}$

(ロ) $50\text{ml}/100\text{g} \leq 24\text{M4DBP} \leq 70\text{ml}/100\text{g}$

(ハ) $\Delta\text{Dst}/\text{Dst} \leq 0.90$

ただし、CTABはセチルトリメチルアンモニウムブロミド比表面積、24M4DBPは圧縮後のジブチルフタレート吸油量、Dstは凝集体径および ΔDst は凝集体分布の半値幅を指す。

【0011】本発明のゴム組成物は、上記（イ）～（ハ）の条件を満足するカーボンブラックを用いることを必須要件とするもので、これによってはじめて所期の特性を有するゴムの組成物となる。

【0012】上記において、(イ)の条件はカーボンブラックの粒径(比表面積)を定義するものであり、ここにおいてCTABが $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満では引裂き強度の低下が著しく、また $60 \text{ m}^2/\text{g}$ を越えると発熱性の改良が困難となる。

【0013】次に(ロ)の条件はカーボンブラックのストラクチャーを定義するものであり、24M4DBPはカーボンブラックを24000psi(1687 kg/cm^2)の圧力で4回圧縮し、その後DBP吸油量を測定するものであって、ここにおいて24M4DBPが50ml/100g未満ではゴムの組成物として十分なる補強効果が得られず、また70ml/100gを越えると引裂き強度が低下し、発熱性の改良も不十分となる。更に(ハ)の条件はカーボンブラック凝集体分布指数を定義するものであり、ここにおいて $\Delta \text{Dst} / \text{Dst}$ の値の大きい方がアグリゲート分布がブロードとな。即ち、 $\Delta \text{Dst} / \text{Dst}$ が0.90を越えるとアグリゲートサイズの大きいカーボンブラックとなってこれにより発熱性、引裂き強度共に悪影響を及ぼすので好ましくない。そして更に、ゴムに対するカーボンブラックの配合量として

ゴム100重量部に対してカーボンブラックの配合量が20重量部未満では、引裂き強度の低下はまぬがれ得ず、また50重量部を越えると発熱性の改良が困難となる。

【0014】ところで、本発明においてジエン系ゴムとは、天然ゴム(NR)をはじめスチレン-ブタジエン共重合ゴム(SBR)、ポリイソプレンゴム(IR)、ポリブタジエンゴム(BR)、ポリクロロプレンゴム(CR)、イソプレン-イソブチレン共重合ゴム(IIIR)、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム(NBR)、エチレン-プロピレン共重合ゴム(EPDM)等*30

*であり、これらは単独もしくは混合して使用することができる。

【0015】上記の如く本発明のゴムの組成物は、主としてタイヤトレッド以外の各種タイヤゴム部材に適用されるが、その主たるものとしては、ベルトやカーカスブライのコーティングゴム、スキーゴム、クッションゴム等のカーカス部材、サイドウォールゴム、インナーライナーゴム、ビード部材ゴム、ベアストレッドゴム等。更に工業用ゴム製品としてはコンベヤーベルト、防振ゴム材、シール部材、各種ゴムホース等その適用可能範囲は広い。

【0016】

【作用】上記各条件を満足するカーボンブラックを天然ゴムまたは他のジエン系合成ゴムの単独または混合体に配合したゴムの組成物は、耐疲労性、特に引裂き強度を低下させることなく、低発熱性を改良し、この両者のバランスを良く具備したものであるから、タイヤ用トレッドゴム以外のタイヤ各部材ゴムとして、更には工業用ゴム製品の基本ゴム配合としてその適用範囲を拡大することが可能である。

【0017】

【実施例】以下、更に本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

【0018】次の表1に示す配合成分の配合割合をゴムの基本配合とし、またカーボンブラックは表2に示すとおり10種のゴムの組成物を作製し、下記試験法により評価を行った。その結果を表2に示す。

以下余白

【0019】

【表1】

ゴ ム 基 本 配 合	
配合成分	配合量(重量部)
ゴム: NR BR)	100(変種、変量は表2に示す)
カーボンブラック	変種、変量は表2に示す
亜鉛華	3
ステアリン酸	2
老化防止剤: サントフレックス13 (日本モンサント社製)	1
パラフィンワックス	1
加硫促進剤: ソクシノールCZ (住友化学社製)	1.4
硫黄	2

注) 1. 加硫条件 ; 140℃×30分

※用。

2. NRはRSS#1を素練り後使用、BRはハイシスBRを使 ※50 【0020】試験法

- ① CTAB比表面積(m^2/g) ; 米国材料試験協会規格 (ASTM) D3765-80に準拠して測定した。
- ② 24M4DBP 吸油量($\text{ml}/100\text{g}$); ASTM D3493-85a に準拠して測定した。
- ③ Dst (nm), ΔDst (nm); 先ず乾燥したカーボンブラックを少量の界面活性剤を含む20%エタノール水溶液と混合してカーボンブラック濃度50mg/lの分散液を作製し、これを超音波で十分に分散させて試料とする。次に、デイス克・セントリフュージ装置(英国 Joyes Lobe社製)を回転速度8000r.p.m に設定し、これにスピン液(2%グリセリン水溶液)を10ml加えたのち、1mlの緩衝液(エタノール水溶液)を注入する。次いで試料0.5mlを注射器で加えたのち遠心沈降を開始し、同時に記録計を作動させて光学的に凝集体ストークス相当径の分*

* 布曲線を作成する。得られた分布曲線における最大頻度のストークスモード径をDst (nm)とし、上記最大頻度の50%の頻度が得られる大小2点の差(半値幅)を ΔDst (nm)とする。この測定方法によるASTM D24"Standard Reference Black C-3 (N-234)"のDst は80nm, ΔDst は60nmとなる。

④ 発熱性($^{\circ}\text{C}$); グットリッチフレクソメータを使用し、ストローク0.75インチ、荷重 55lbf/サンプルでASTM D 623-78 A 法に準拠して測定した。

⑤ 引裂き強度; ダンベルA型を用いJIS K 6301に準拠して測定した。

以下余白

【0021】

【表2】

配合 No		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
		比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例
ゴム (重量部)	NR	100	100	100	60	50	100	60	50	100	100
	BR				40	50		40	50		
カーボン ブラック	配合量 (重量部)	25	10	60	35	45	25	35	45	35	35
	CTAB (m^2/g)	45	55	55	9	73	55	27	42	55	26
	24M4DBP ($\text{ml}/100\text{g}$)	83	59	59	40	70	59	50	65	68	45
	Dst (nm)	145	115	115	287	110	115	207	132	147	216
	ΔDst (nm)	139	87	87	278	88	87	165	103	162	194
	$\Delta\text{Dst}/\text{Dst}$	0.96	0.76	0.76	0.97	0.80	0.76	0.80	0.78	1.10	0.90
評価	発熱 ($^{\circ}\text{C}$)	23.0	13.4	25.3	9.0	28.3	15.3	11.2	19.8	22.5	10.2
	引裂き強度 (kgf/cm)	46	24	64	15	62	48	33	49	37	28

【0022】表2に示すとおり、配合No. 6, 7, 8は本発明の実施例を示すもので、これによると発熱性と引裂き強度とのバランスが良好であるの対し、他の配合No. 1~5, 9, 10に示した本発明の特性範囲を外れる比較例では、発熱性と引裂き強度とのバランスが良くない。即ち、配合No. 1は24M4DBP と $\Delta\text{Dst}/\text{Dst}$ が過多となって発熱性が大きく、No. 2はカーボンブラックの配合量が過少であるので補強効果が低くて引裂き強度が不十分となり、No. 3は反対にカーボンブラックの配合量が過多となって発熱性が高い。No. 4はCTABと24M4DBP が小さく、また $\Delta\text{Dst}/\text{Dst}$ が過多となるので引裂き温度が低い。更にNo. 5はCTABが過多となって発熱性が大きく、N ※50

※0.9は $\Delta\text{Dst}/\text{Dst}$ が過多となって発熱性高く、No. 10 は24M4DBP が過少であるので引裂き強度が不足する。以上、比較例は何れも低発熱性と引裂き強度とのバランス悪く不適である。

【0023】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のゴムの組成物は前記(イ)、(ロ)および(ハ)の条件を満足するカーボンブラックをゴムに対して特定量配合することによって、引裂き強度の低下を抑制すると同時に発熱性をも良くコントロールする。その結果ゴムの低発熱性と耐疲労性とをバランスよく両立させるという特有の効果具备するものである。したがって、これにより破壊特

性と低発熱性の両特性が要求される乗用車タイヤのトレッド以外の骨格材の形成をはじめ、各種の工業用ゴム製品の形成においても極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例および比較例によるゴムの組成物の発熱性と引裂き強度の傾向を示す相関グラフである。

【図1】

